(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号

特開平6-271717

(43)公開日 平成6年(1994)9月27日

技術表示的	FΙ	庁内整理番号	識別記号		(51)Int.CL5
		7107-4 J	LCH	23/02	C08L
		7107-4 J	LCN		
		9166-4 J	LDS	25/02	
		9166-45	LDX		
		7308—4 J	LLY	53/02	
未請求 請求項の数 1 FD (全 8 頁	審查請求				
000004178	(71)出願人		特與平5-86730	· •	(21)出題番号
日本合成ゴム株式会社					
東京都中央区築地2丁目11番24号		月22日	平成5年(1993)3		(22)出願日
神品 順二	(72)発明者				
東京都中央区築地2丁目11番24号 日本名					
成ゴム株式会社内					
加藤嘉文	(72)発明者				
東京都中央区築地2丁目11番24号 日本名					
成ゴム株式会社内					
藤永 吉久	(72)発明者				
東京都中央区築地2丁目11番24号 日本台					
成ゴム株式会社内	1				

(54)【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 本発明は、特定の構造を有する水添ブロック 共重合体を用いることにより、耐衝撃性と成形外観に優れた熱可塑性樹脂組成物を得る。

【構成】 (イ)オレフィン系章合体2~98重量%、およびスチレン系章台体98~2重量%を含む重合体混合物100章量部、(ロ)重量平均分子量が1.5万以上のビニル芳香族化合物重合体プロック(A1)と、重量平均分子量が0.9万以下のビニル芳香族化合物重合体プロック(A2)、およびビニル芳香族化合物と共役シエン化合物とのランダム共重合体プロック(B)からなり。

- **②** 全ビニル芳香族化合物/全共役ジエン化合物の重量 比率は15/85~60/40。
- ② (B) 成分中の共役ジエン化合物部分のビニル結合 含量が60%を超える。の条件を満たす(A1)-(B)-(A2)ブロック共重合体の共役ジェン部分の二重結合が80%以上飽和された、重量平均分子量が20万~50万の水添ブロック共重合体2~50重量部、を含有してなる熱可塑性樹脂組成物。

特開平6-271717

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (イ)オレフィン系重合体2~98重量 %。およびスチレン系宣合体98~2重量%を含む宣合 体混合物1()()重量部に対して、

(ロ) 重量平均分子量が1、5万以上のビニル芳香族化 台物重台体プロック(Al)と、重量平均分子量が()。 9万以下のビニル芳香族化合物重台体ブロック(A 2) およびビニル芳香族化合物と共役ジェン化合物と のランダム共重合体プロック(B)からなり、

- ② 全ビニル芳香族化合物/全共役ジエン化合物の重量 10 比率は15/85~60/40。
- ② (B)成分中の共役ジエン化合物部分のビニル結合 含量が6()%を超える。

の条件を満たす(A 1) - (B) - (A2) ブロック共 重合体の共役ジェン部分の二重結合が80%以上飽和さ れた、重量平均分子量が20万~50万の水添ブロック 共重合体2~50重量部。を含有してなる熱可塑性樹脂 組成物。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、オレフィン系重合体と スチレン系重合体を主たる成分とし、成形外観の改良さ れた熱可塑性樹脂組成物に関する。

[0002]

【従来の技術】オレフィン系重合体やスチレン系重合体 は安価であり、最も大量に生産されている樹脂である。 しかしながら、オレフィン系重合体では、成形加工時の 収縮が大きく、深絞り成形の不良など、加工時の欠点が 多く指摘されており、改良が望まれている。また、スチ レン系重合体は、高剛性であるが、腕く、機械的強度が 30 劣ること、フィルム、シート状成形物の水素透過性や引 製強度が劣ることなどの問題がある。オレフィン系重合 体とスチレン系重台体を組み合わせることにより、それ ぞれ単独の重合体の欠点を捕った組成物が得られること が分かり、種々の検討がなされている。しかしながら、 このオレフィン系重合体とスチレン系重合体は、お互い に非相溶性であるため、単純な混合物は相剥離を起こす 脆いものであり、実用に耐えるものではない。

【0003】そのため、特開昭56-38338号公 報、特開昭56-50943号公報では、オレフィン系 40 重合体とスチレン系重合体の相溶性改良剤として、スチ レン・ブタジエンブロック共重合体の水素添加物を添加 する技術が提案されている。しかしながら、この技術で 用いられているスチレンーブタジエンブロック共重合体 の水素添加物は、スチレン系重合体に対してはポリスチ レンブロックセグメントを有するため良好な相溶性を示 すが、オレフィン系重合体に対しては相溶性が十分でな く。このため相溶化剤としての性能が劣るものである。 [0004]

術の課題を背景になされたもので、オレフィン系重合体 とスチレン系重合体からなる重合体混合物に、相溶化改 良剤として特別に分子設計された水添ブロック共重合体 を添加し、耐衝撃性および成形外観に優れた熱可塑性樹 脳組成物を得ることを目的とする。

[0005]

【課題を解決するための手段】本発明は、(イ)オレフ ィン系重合体2~98重量%、およびスチレン系重合体 98~2重量%を含む重合体混合物100重量部に対し て、(ロ) 重量平均分子量が1、5万以上のビニル芳香 族化合物重合体プロック(Á1)と 重量平均分子量が () 9万以下のビニル芳香族化合物重合体プロック(A) 2) およびビニル芳香族化合物と共役ジェン化合物と のランダム共重合体プロック(B)からなり、

- ① 全ビニル芳香族化台物/全共役ジエン化台物の重量 比率は15/85~60/40。
- ② (B)成分中の共役ジェン化合物部分のビニル結合 含量が60%を超える。
- の条件を満たす(A 1) (B) (A 2) ブロック共 20 重合体の共役ジエン部分の二重結合が80%以上飽和さ れた、重量平均分子量が20万~50万の水添ブロック 共重合体2~50重量部、を含有してなる熱可塑性樹脂 組成物を提供するものである。

【0006】以下、本発明について詳細に説明する。本 発明において、(イ)成分を構成するオレフィン系共重 台体としては、炭素数2~8のφーモノオレフィンを主 たる単量体成分とずる重合体である。とのオレフィン系 重合体の具体例としては、低密度ポリエチレン、高密度 ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、ポリプロピレ ン、エチレンープロピレンランダム共重合体、エチレン **−プロピレンブロック共重合体、ポリメチルベンテン、** ポリプテンー1.オレフィンとエチレン、プロピレン以! 外の他の単量体との共重合体などが挙げられ、とれらは、 1単独で、あるいは2種以上混合して使用される。特に 好ましいオレフィン系重合体は、エチレンあるいはプロ ピレンを主たる単量体成分とする重合体であり、具体的 には、各種ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンー 酢酸ビニルランダム共重合体、エチレン- (メタ) アク リル酸ランダム共重合体。エチレン - グリシジルメタク リレートランダム共重合体などのエチレン系ランダム共 重合体、プロビレン系プロック共重合体、さらにはこれ ちの混合物である。

【0007】また、(イ) 成分を構成するスチレン系量 台体は、スチレン、pーメチルスチレン、qーメチルス チレンなどを主たる単量体成分とする (共) 重合体であ る。このスチレン系重合体の具体例としては、ポリスチ レン、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレン ーメチルメタクリレート共重合体、スチレン-無水マレ イン酸共重合体。ゴム変性ポリスチレン、スチレン=ブ 【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来技 50 タジエン共宣合体、アクリロニトリルー(ポリプタジエ

1 of 2

ン) - スチレン共重合体 (ABS樹脂)、アクリロニト リルー(エチレンープロピレンゴム)-スチレン共重合 体(AES樹脂)、スチレンーαーメチルスチレン共量 台体、スチレン・ρーメチルスチレン共重台体などの、 一般にスチレン系重合体と称される重合体からなる群か ら選ばれる少なくとも1種の(共)重合体である。スレ チン系重合体としては、これらのほか、例えば該重合体 と相溶する他の樹脂が適当量混合したもの、例えばボリ スチレンにポリフェニレンエーテルを適当量配合したも のであってもよい。好ましいスチレン系章合体は、少な 10 くとも50重量%のスチレン含量を持つものであり、ボ リスチレン、ゴム変性ポリスチレンなどが好ましい。 【0008】(イ)成分を構成するオレフィン系重合体 とスチレン系重合体の混合比率は、オレフィン系重合体 2~98重量%、好ましくは10~90重量%。 さらに 好ましくは15~85重量%、スチレン系重合体98~ 2重量%、好ましくは90~10重量%、さらに好まし くは85~15重量%である。オレフィン系重合体ある

いはスチレン系重合体が2重量%未満の場合には、異な

が認められない。

【0009】次に、(ロ)成分である(A1)-(B) - (A2) ブロック共重合体を説明する。(A1) また は(A2)のビニル芳香族化合物重合体ブロックセグメ ントに用いられるビニル芳香族化合物は、スチレン、α ーメチルスチレン、ローメチルスチレンなどが挙げら 。 れ、これらは単独で、あるいは混合して使用される。ブ ロック(AI)の重量平均分子量は1.5万以上であ り、1、5万未満では組成物の耐衡軽性が劣り好ましく ない。上限は好ましくは15万以下である。また。プロ 30 ック(A2)の重量平均分子量は()。 9万以下、好まし くはり、7万以下、さらに好ましくはり、6万以下であ り、その下限は好ましくはり、01万以上であり、0. 9万を超えると成形外観が劣るため好ましくない。プロ ック(B)は、ビニル芳香族化合物と共役ジェン化合物 とのランダム共重合体プロックであり、ビニル芳香族化 合物としては、スチレンやαーメチルスチレン。p-メ チルスチレンなどが挙げられ、スチレンが特に好まし く、共役ジエン化合物としては、ブタジエンやイソプレ ンが挙げられ、ブタジエンが特に好ましい。

【0010】ブロック(B)中のビニル結合含量は、高 含率にすることが特に好ましい。すなわち、ブロック (B) 中のジエン部分のビニル結合含量は60%以上、 好ましくは65~95%。特に好ましくは70~90% の範囲内である。60%未満では、組成物が耐衝撃性が 劣り好ましくない。

【0011】該ブロック共重合体を構成する全ビニル芳 香族化合物/全共役ジェン化合物の重量比率は 15/ 85~60/40、好ましくは40/60~60/40 の衛囲である。全ビニル芳香族化台物が15章量%未満 50 四塩化エチレンを溶媒に用い、100MH2、1H-N

では、耐衝撃性が劣り好ましくなく、60重量%を超え ると成形外観が劣り好ましくない。ブロック共重合体の 重量平均分子量は20万以上50万以下であるが、20 万未満では耐衝撃性が劣り好ましくなく、50万を超え ると成形外観が劣り好ましくない。また、ブロック共重 台体の共役ジエン部分の水添率は80%以上、好ましく は90%以上、さらに好ましくは95%以上である。水 添率が80%未満では耐衡整性が低下し好ましくない。 【0012】本発明における組成物中の(ロ)の配合量

は、(イ) 100 重量部に対して2~/50 重量部、好 ましくは5~30重量部 さらに好ましくは5~20重 量部である。2重量部未満では改良の効果は無く、50 重量部を超えると成形外観が劣り好ましくない。本発明 に使用される(ロ)水添ブロック共重合体は、例えば特 開平3-72512号公報に開示されている方法によっ て得ることができる。

【0013】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、以上の (人) 成分と(ロ) 成分を主成分とするが、酸化防止・ 剤、帯電防止剤、耐候剤、紫外線吸収剤、滑剤、酸化チ る重合体を混合することによって期待される性能の発現 20 タン、カーボンブラックなどの着色剤、ガラス微雑、炭 素繊維、金属繊維、アラミド繊維、ガラスピーズ、アス ベスト、マイカ、炭酸カルシウム、チタン酸カリウムウ ィスカー、タルク、硫酸バリウム、ガラスフレーク、フ ッ素樹脂などの充填剤、あるいは他のゴム質重合体、熱 可塑性樹脂などを適宜配合することができる。

【0014】本発明の組成物は、押出機、ニーダー、バ ンバリーミキサーなどにより溶融視練りすることによっ て得ることができる。本発明の組成物を製造するには、 各成分を一括で混合してもよく、任意の成分をあらかじ め予備混合した後、残りの成分を添加して混合してもよ い。最も好ましい混合装置は、一軸あるいは二軸押出機 であり、これにより連続的に効率よく混練りし、ベレッ ト化することができる。得られたペレットを用い、押出 成形を行ない。成形品に加工することができる。本発明 の組成物を用いて得られる押出成形品としては、シー ト、フィルム、チューブなどを挙げることができ、種々 の用途に使用することができる。

[0015]

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的 に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるも のではない。なお、実施例中、部および%は特に断らな い限り重量基準である。また、実施例中における各種の 測定は、下記の方法に拠った。

- ② 結合ビニル芳香族化合物含量
- 679cm⁻¹のフェニル基の吸収を基に、赤外分析法に より測定した。
- ② 共役ジェンのビニル結合含量 赤外分析法を用い、ハンプトン法により算出した。
- 3 水添率

(4)

特開平6-271717

MRスペクトルから算出した。

② 重量平均分子量

トリクロルベンゼンを溶媒に用い、135℃におけるゲルバーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いてポリスチレン換算で求めた。

6 アイゾット衝撃強度

JIS K7110に従って測定した。

6 成形外観

射出成形によって得られた成形品を目視評価した結果

を、下記基準に従って判定した。

〇 :全く問題の無い成形品である。

× : 流動不良に起因するフローマークなどが見られ、 成形外観が劣る。

××:シルバーストリークスなどが発生し、成形外観が

劣る。

【0016】実施例1~8、比較例1~11

表1および表2に示す組成の樹脂組成物の性能に評価し、同表に結果を示した。表1に示す実施例1~8の結果から、本発明の樹脂組成物は、表2に示す比較例1~11に比べて耐順撃性および成形外観のバランスに優れることがわかる。比較例1~7は水添ブロック共重合体が本発明の範囲外であるため、耐衝撃性および成形外観のバランスが劣る。比較例8~10は配合比率が本発明の範囲外であるため、耐衝撃性および成形外観のバランスが劣る。比較例11(ロ)成分の替りに市販SEBSを使用しており、成形外観が劣り好ましくない。

[0017]

【表1】

									(5)					特開平6-271717
				B	7	Ι	T		T	Τ-	1	<u> </u>	Ţ	, 7
			商档架	成形外觀		0	0	0	0	0	0	0	0	
			摩	配衝線性	(1/回)	0.9	130	5.0	120	5.0	110	6.0	130	
				配合量	E	10	3.0	10	3.0	10	3.0	10	30	
		A CO	7	計 □	6	2.9	2.9	8.8	29	2.7	2.7	27	2.7	12 12 12 12 12 12 12 12 12 12 12 12 12 1
	./	13		アニア	(%) (%)	61	19	1.9	1.9	5.0	5.0	5.0	5.0	2,2,0
	′. 	` _	-	740	外 子量 切り	90	0.6	0.6	J. 6	0.5	0.5	0.5	0.5	
/	· []-		₽	A 2 7	S.T. (%)	100	100	100	100	001	100	001	100	,
/		3	政	4	(36)	80 57	86	86	8 6	66	66	66	66	<u>ئ</u>
9	:	6	Ê	7 0/2	(96)	- 20	7.8	7.8	7.8	76	7.6	7.6	76	22
	I	RRO T	-	B	/st/80 (96)	10/10	10/10	06/01	10/90	15/85	15/25	15/85	15/45	スサイン 1010日 1010日 10×2
		6.		0 + 0	分子量 (切)	2.6	2.6	26	26	105	105	195	105	- 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1
	· ·			A 1 7	8, (%)	100	100	100	100	100	100	100	100	(無) (2) (無)
		•	(4) 既分	P Per / P Sez	を開発している。	70/30	70/30	30/70	30/70	70/30	70/30	30/70	30/70	BD:ブタジエン ST:スチレン *** ポリプロピレン (重ソー;〕50108) **2 ポリスチレン (三井東田:トーポレックス
,	i		₩	翼	Œ	-	63	ო	4	S	9	r~ .	8	
:														

40 【表2】

[0018]

(6)

特開平6-271717

)] a	#リプロピレン (東ソー:15010B) SEBS (シェル石油化学社:クレイトンG1850)	#リプロピレン (東シー・J 5010B) SEBS (シェル石油合学社: クレイト)	7	マン (乗)	170 EL	## S# SE		65)	イングス	8T:スチレン : トーポレック	8T:スチレン (三井東圧:トーポレックス565)	:ブタジエン ポリスチレン (
10	×	7.0	10	10	3.0	1.5	001	66	40	00/0	1.5	100	
								SEBS#3	65				
	×	160	0 9	2.7	5 0	92	100	66	7.6	15/85	105	100	
	×	1.0	0					1					
	×	2.0	0										
	××	7.0	10	6.9	1.9	9 0	1.00	86	18	10/10	2.6	100	
	0	2.0	10	1.5	1.9	9 V	100	9.8	7.8	10/90	26	100	
	×	50	5	4.0	2 0	0	1	9.5	6.5	011/0	8.0	100	
	0	2.0	1.0	3.2	FD.	90	100	66	G L	001/6	LO	100	
	××	0.9	3.0	2.7	2.0	90	100	9.6	08	89/08	10	100	
	×	50	10	25	28	20	100	9.7	0.2	06/01	3.0	100	
	0	15	5	2.9	19	9.0	100	86	4.0	0.6/01	2.6	100	
9		(1/1)	₩	# 6 k	K 400 S 会学 S	9子 是 (功)	8.T (%)	水磁學 (%)	(%) #\$4±3	\$1/80 (%)	分子量 (万)	S.T.	
	成形外模	耐衝擊性	配合量	· 例	元 1.1.6.4.7.4.4.4.4.4.4.4.4.4.4.4.4.4.4.4.4.4	T A D	A27	7	70,	В	000	A17	
	街花服	軍事				増	おの意	鬟	ِ ق				
													۲

[0019]

【発明の効果】従来、オレフィン系重合体およびスチレ ン系重合体からなる組成物を改良するため種々の組容化 剤が検討されてきたが、耐衝撃性および成形外観のバラ ンスに優れれた組成物を得るのは困難であった。本発明

40 は、特定の構造を有する水添ブロック共重合体を用いる ことにより、耐衝撃性と成形外観のバランスに優れた熱 可塑性樹脂組成物を得たものであり、各種射出成形品の 材料として好適であり、工業的価値は大きい。